

[J. Chem. Soc., Commun., 1979 855]

New Syntheses of Racemic Nuciferal, ar-Turmerone, and Ipsdienol by a Ready Regio- and Stereo-specific Allylic Oxidation

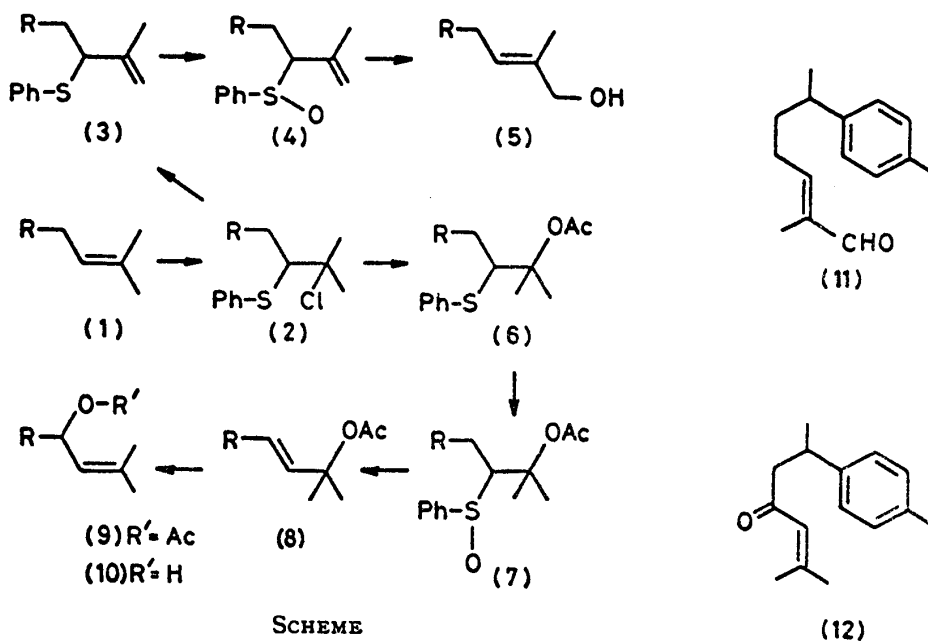
YUKIO MASAKI, KINJI HASHIMOTO, KAZUHIKO SAKUMA, KENJI KAJI

容易な位置及び立体特異的アリル位酸化によるヌシフェラル，エーアールターメロン，及びイプスディエノールのラセミ体の新しい合成

正木幸雄，橋本謹治，佐久間和彦，鍛冶健司

各種イソプレノイド類(1)の末端イソプロピリデン部位を適当な方法で酸化し，位置及び立体選択的に末端又は内部アリル位を酸化する事が出来れば，種々の生理活性な酸素化されたテルペン類の合成にとって有用な方法となる。

我々は以下の方法により上記酸素化を位置及び立体特異的に行なう方法を見出した。i) イソプレノイド(1)にPhSCIを作用させ末端位イソプロピリデン部位に位置特異的な付加体(2)を定量的に得る。ii) (2)より位置特異的脱塩化水素反応を行ないアリルスルフィド(3)とし次いで酸化しスルホキサイド(4)とし，次いで転位反応を行ない立体特異的に末端トランスアリルアルコール(5)を得る。iii) (2)の位置特異的なアセトキシ化により(6)とし，酸化，次いで熱分解により(7)を経て(8)とし，最後にアリル転位により内部アリルアルコールのアセテート(9)を得る事によって内部アリル位への酸素化を位置特異的に行なった。本法を α -curcumene(1a)のラセミ体に適用する事により nuciferal(11)及び ar-turmerone(12)のラセミ体を，又，myrcene(1c)からはキクイムシのフェロモンの一つである ipsdienol(10c)のラセミ体をそれぞれ収率良く合成した。



SCHEME
 a; R = CH₂CHMeC₆H₄Me-*p*
 b; R = CH₂CMe=CHCH₂OCH₂Ph (*trans*)
 c; R = CH₂C(=CH₂)CH=CH₂